

Федеральное агентство по образованию

Томский государственный архитектурно-строительный
университет

ТЕРМОГРАФИЯ

Методические указания к лабораторной работе

по дисциплине «Физико-химические методы исследования»

Составитель Л.Н. Пименова

Томск – 2005

УДК 543

Термография: Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова. – Томск: Изд-во Томск. архит.-строит. ун-та, 2005. - 19 с.

Рецензент к.т.н., доцент Н.О. Копаница

Редактор Т.С. Володина

Методические указания предназначены для студентов специальности «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» дневной формы обучения. Рекомендованы для выполнения лабораторной работы по дисциплине «Физико-химические методы исследования строительных материалов»

Печатается по решению методического семинара кафедры «Строительные материалы» протокол № 3 от 2 декабря 2004 г.

Утверждены и введены в действие проректором по учебной работе О.Г. Кумпяком

с 01.09.2005
до 01.09.2008

Изд. лиц. № 021253 от 31.10.97. Подписано в печать

Формат 60х90/16

Бумага офсет. Гарнитура Таймс. Печать офсет. Уч.-изд. л.

Тираж 50 экз.

Заказ № _____

Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

Отпечатано с оригинал-макета в ООП ТГАСУ

634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ.....	4
2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.....	4
3. НЕОБХОДИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	5
4. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДЕРИВАТОГРАФИИ.....	5
4.1. Дифференциальный термический анализ (ДТА)	5
4.2. Термогравиметрический анализ	8
4.3. Дериватографический анализ.....	10
5. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА К АНАЛИЗУ.....	12
6. РАСШИФРОВКА ДЕРИВАТОГРАММ.....	13
7. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ.....	15
8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	19
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	20
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	21
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	21

ВВЕДЕНИЕ

Термография, или термический анализ, является одним из наиболее распространенных методов исследования фазового состава материалов. С помощью термографии изучают состав минерального сырья для производства строительных материалов, определяют температуру, при которой в материалах происходят физико-химические превращения, исследуют процессы твердения вяжущих.

Термография основывается на следующих явлениях:

- изменении энтальпии вещества при нагревании (метод дифференциального термического анализа);
- изменении массы вещества при нагревании (метод термогравиметрии);
- изменении размеров образца при нагревании (метод дилатометрии);
- изменении электропроводности образца при нагревании.

Кривая записи изменения какого-либо свойства вещества от времени нагрева называется в общем случае термограммой.

В процессе термического анализа можно использовать каждый из перечисленных методов отдельно либо комплексно: одновременно два, три или все четыре метода. Одновременная запись изменения энтальпии и изменения массы одного и того же образца в процессе нагревания получила название дериватографии.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является освоение метода дериватографического анализа и расшифровка дериватограмм минерального сырья для производства строительных материалов.

2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В ходе выполнения работы студент должен:

- ознакомиться с теоретическими основами дериватографии;
- подготовить к анализу образец, выданный преподавателем в соответствии с индивидуальным заданием;
- познакомиться с устройством и принципом работы прибора - дериватографа (съемка дериватограммы осуществляется квалифицированным оператором, обслуживающим дериватограф);
- расшифровать дериватограмму и сделать заключение о температуре и характере превращения анализируемого материала, энергии активации процесса превращения, а также о содержании примесей в анализируемом материале;
- ответить на контрольные вопросы.

3. НЕОБХОДИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для выполнения работы каждому студенту потребуется:

- агатовая ступка с пестиком;
- весы лабораторные технические;
- линейка;
- карандаш;
- миллиметровая бумага размером 15х15 см;
- микрокалькулятор.

4. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДЕРИВАТОГРАФИИ

Дериватография является комбинацией двух наиболее распространенных термографических методов: дифференциального термического анализа и термогравиметрического анализа.

4.1. Дифференциальный термический анализ (ДТА)

ДТА заключается в том, что в ходе длительного нагревания анализируемого материала измеряют его энтальпию (теплосодержание). Для этого по мере нагревания температуру образца срав-

нивают с температурой эталона – вещества, температура которого практически совпадает с температурой печного пространства.

Если образец анализируемого материала поместить в печь и нагревать его с постоянной скоростью, т.е. в линейном режиме, то передаваемая от печи теплота вызовет повышение температуры образца лишь в том случае, когда в образце не происходит никаких физических или химических превращений. Если при некоторых значениях температуры в образце начнутся фазовые превращения или химические реакции, которые сопровождаются поглощением тепла, т.е. эндотермические процессы, то подводимое от печи тепло будет тратиться на протекание этих процессов, образец будет нагреваться медленнее печного пространства. Только после завершения в образце превращений подводимое тепло вновь будет тратиться на повышение его температуры. Может случиться, что при некоторых значениях температуры в образце начнутся превращения, которые сопровождаются выделением тепла, т.е. экзотермические процессы. В этом случае произойдет дополнительный разогрев образца, и его температура будет выше температуры печного пространства до тех пор, пока не завершится экзотермическое превращение.

Эндотермические эффекты, наблюдаемые при нагревании, могут вызываться такими физическими явлениями, как плавление, испарение, изменение кристаллической структуры, либо химическими реакциями дегидратации, диссоциации. Превращения, которые при нагревании сопровождаются экзотермическими эффектами, встречаются значительно реже: это процессы окисления и некоторые структурные превращения.

Кривая зависимости температуры образца от времени называется кривой нагревания, или кривой Т. Точки перегиба на кривой Т будут свидетельствовать о наличии превращений в образце; правда, на фоне плавной кривой эти точки неярко выражены. Для более точного определения температур превращения пользуются дифференциальной формой записи (отсюда название метода ДТА): в нагревательную печь кроме образца помещают эталон – индифферентное вещество, которое при нагревании до заданной темпе-

ратуры не претерпевает никаких превращений, поэтому температура эталона может быть приравнена к температуре печного пространства. В ходе нагревания записывают разность температур образца и эталона (ΔT). Кривая зависимости ΔT от времени нагрева называется кривой ДТА. Если в ходе нагревания образец не претерпевает никаких превращений, то $\Delta T = 0$ – на кривой ДТА этому соответствует горизонтальный участок, его называют базисной, или нулевой, линией. Если в образце происходит эндотермическое превращение, то $\Delta T < 0$ – на кривой ДТА появляется термический пик, направленный вершиной вниз. И, наоборот, при экзотермическом превращении в образце $\Delta T > 0$ – на кривой ДТА появляется термический пик, направленный вершиной вверх.

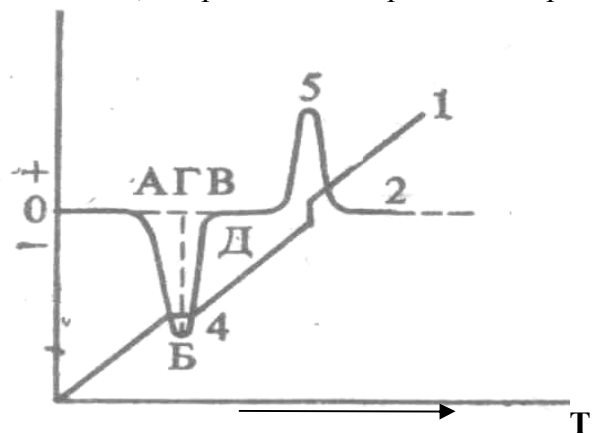


Рис. 1. Термограмма:

- 1 – кривая повышения температуры (T); 2 – дифференциальная кривая (ДТА);
4 – эндотермический эффект; 5 – экзотермический эффект

Амплитуда пика (ВГ) характеризует интенсивность термического процесса; площадь (АБВГ), ограниченная пиком на кривой, прямо пропорциональна величине теплового эффекта превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца. Кривая ДТА позволяет обнаружить даже самые

незначительные термические эффекты, но сама по себе она не позволяет определить температуры соответствующих процессов, поэтому дифференциальную форму записи всегда комбинируют с простой, т.е. записывают одновременно две кривых: T – для определения температуры превращения и ДТА – для повышения чувствительности метода.

Таким образом, метод ДТА позволяет дать оценку термической устойчивости анализируемого материала, установить температуру превращения, дает информацию о тепловом эффекте процесса, но этот метод не позволяет отличить физическое превращение от химического.

4.2. Термогравиметрический анализ

Поскольку большинство химических превращений при нагревании сопровождается изменением массы, ценную информацию можно получить, если в процессе линейного увеличения температуры образец взвешивать. Этот принцип положен в основу термогравиметрического анализа.

Термогравиметрический анализ (ТГА) заключается в измерении зависимости массы твердого образца от температуры среды, в которую он помещен. Кривая потери массы от температуры (кривая ТГ, рис. 2) имеет вид плато, горизонтальный участок говорит об устойчивости химического соединения в данном температурном интервале и отсутствии химических превращений (при этом физические превращения не исключаются); вертикальный уступ на кривой свидетельствует о химическом разложении материала. Термогравиметрия является ценным методом количественного анализа. По кривой ТГ нетрудно определить потерю массы образца при нагревании (Δm), а эта величина позволяет с помощью несложных химических расчетов определить содержание примесей в анализируемом материале. Для этого надо знать состав химического соединения, относящегося к данному температурному плато, и состав продукта разложения. Желательно, чтобы данные о составе были подтверждены каким-нибудь независимым методом.

К сожалению, кривая ТГ не позволяет точно определить температуру разложения (истинную температуру химической реакции), а дает лишь приближенную информацию о начале и конце разложения, причем задача значительно усложняется, когда несколько реакций разложения, сопровождаемые изменением массы, следуют одна за другой или перекрывают друг друга. Температуру химической реакции можно с высокой точностью определить, если пользоваться дифференциальной формой записи, показывающей скорость изменения массы образца ($\frac{dm}{dt}$) от времени нагрева t (рис. 3).

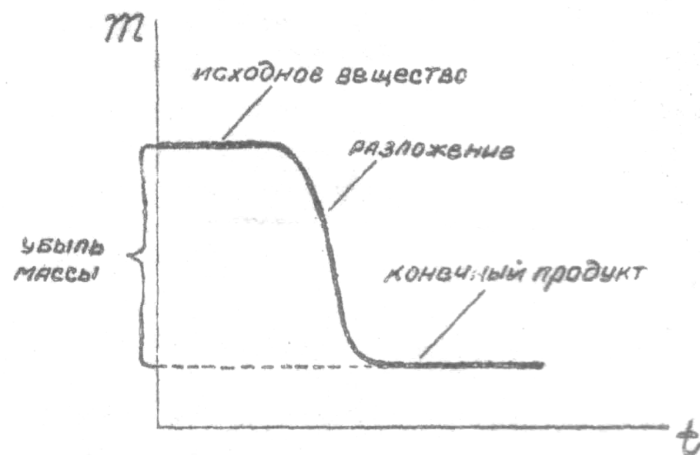


Рис.2. Общий вид ТГ кривой

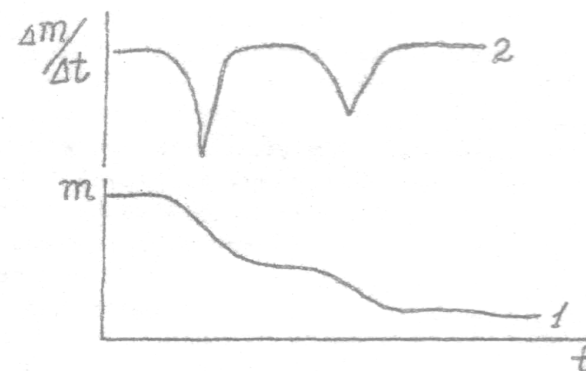


Рис.3. Кривая ТГ-1 и соответствующая ей кривая ДТГ-2 (пики двух превращений четко разделены)

Каждый пик на дифференциальной кривой (кривой ДТГ) соответствует максимальной скорости изменения массы, то есть истинной температуре химической реакции. Однако термогравиметрический анализ не дает информации о тепловых эффектах химических реакций и не позволяет обнаружить физические превращения в анализируемом материале. Эти недостатки восполнены в методе дериватографии.

4.3. Дериватографический анализ

Дериватографический анализ основан на одновременном измерении массы и энтальпии анализируемого материала в процессе нагревания. В ходе дериватографического анализа для одной единственной пробы одновременно записываются четыре кривых: ДТА, ТГ, ДТГ и Т (рис.4). Кривая Т – вспомогательная; проецируя на нее соответствующие точки основных кривых, можно найти температуры фазовых превращений и химических реакций анализируемого материала.

Аппарат для съемки дериватограмм – дериватограф включает в себя инфракрасную отражательную печь, которая обеспечивает быстрый подъем температуры; терморегулятор, с помощью которого задается скорость нагрева; высокочувствительные весы, которые фиксируют относительное изменение массы вплоть до величины 10^{-7} ; держатели образцов (тигли и блоки), в которые помещают анализируемый материал и эталон; термопары, с помощью которых измеряется температура образца и разность температур образца и эталона. Дериватограф снабжен безынерционным пишущим механизмом (фоторегистрирующим или цифровым) для непрерывной записи кривых нагревания. Цифровая регистрация с машинной обработкой результатов избавляет экспериментатора от рутинной работы и облегчает расшифровку дериватограмм.

Используя в исследованиях методы термографии, следует иметь в виду, что форма получаемых кривых в некоторой степени зависит от ряда экспериментальных факторов: скорости нагрева, величины навески, степени ее измельчения и плотности упаковки, вида эталона. При медленном нагреве термические пики получают размытыми и трудно поддаются расшифровке, а при высокой скорости нагрева – четкими, но сдвинуты в сторону более высоких температур. При вспучивании или сильной усадке образца в ходе нагревания базисная линия на кривой ДТА отклоняется от горизонтального положения и на ней появляются «ложные пики».

Величина навески может составлять от 50 мг до 10 г: чем сильнее тепловой эффект, тем меньшей навеской можно обойтись при анализе. Большие навески приходится брать, если тепловой эффект слабый. Необходимо иметь в виду: чем больше навеска, тем меньше должна быть скорость нагрева при анализе – это необходимо для того, чтобы образец успевал прогреться по всему объему и пики не были смещены в сторону более высоких температур. Материал при подготовке к анализу измельчают в порошок, поскольку мелкие частицы быстреегреваются по всему объему. Если образец для анализа не измельчен, то пики будут сдвинуты в сторону более высоких температур. Однако следует помнить, что чрезмерное измельчение может привести к разрушению структуры

материалы и, как следствие, к исчезновению одних пиков, появлению других. Измельчение проводят в агатовой ступке агатовым пестиком. Применение металлических или фарфоровых ступок приводит к загрязнению анализируемого вещества материалом ступки.

Плотность упаковки образца, помещаемого в тигель, должна быть однородной, чтобы его теплопроводность по всему объему оставалась постоянной. Если в процессе нагревания происходит вспучивание или усадка образца, возникают воздушные зазоры между частицами образца и стенками тигля – теплопроводность уменьшается, а на кривой ДТА появляются ложные пики – базисная линия отклоняется от горизонтального положения.

Ложные пики могут возникнуть и при неправильном выборе эталона. Он должен отвечать следующим требованиям: не претерпевать изменений в ходе нагревания; иметь размер частиц, теплопроводность и теплоемкость, близкие к значениям анализируемого материала. Для анализа минеральных материалов в качестве эталонов используют α – Al_2O_3 и MgO .

Таким образом, кривые нагревания воспроизводятся не так хорошо, как, например, результаты рентгенографического или спектрального анализа. Тем не менее, термография – это один из основных инструментальных методов анализа сырья для производства строительных материалов, изучения процессов структурообразования и разрушения строительных материалов.

5. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА К АНАЛИЗУ

В настоящей работе студент получает для дериватографического анализа один из следующих материалов: известняк, магнезит, мрамор, гипсовый камень. Небольшое количество материала (около 0,5 г) тщательно растирается в агатовый ступке до образования тонкодисперсного однородного порошка. Полученный порошок переносится с помощью чистого шпателя или специальной ложечки в заранее подготовленный и промаркированный пластиковый пакетик. В маркировке указывается название анализируемого

го материала, максимальная температура при анализе. Величину навески указывать не нужно, т.к. перед началом анализа оператор берет необходимое количество пробы и взвешивает его на высокочувствительных весах. Оптимальная скорость нагрева и чувствительность съемки также выбираются оператором. По окончании съемки студент получает дериватограмму, на обороте которой оператор указывает режим записи дериватограммы и данные, необходимые для ее расшифровки.

6. РАСШИФРОВКА ДЕРИВАТОГРАММ

Дериватограмма записывается в ходе нагрева образца автоматически на светочувствительной бумаге. В зависимости от времени нагрева записываются одновременно четыре кривые:

- изменение энтальпии (кривая ДТА);
- изменение массы (кривая ТГ);
- скорость изменения массы (кривая ДТГ);
- изменение температуры (кривая Т).

В процессе записи наносится автоматически штриховка температуры, которая позволяет определить температуру в любой точке каждой из кривых: расстояния между двумя соседними штриховыми линиями соответствуют 20°C .

Для определения изменения массы в поле дериватограммы, где находится кривая ТГ, автоматически наносится штриховка массы: расстояние между двумя соседними штриховыми линиями соответствует 1 мг.

Расшифровка дериватограммы производится в следующем порядке.

1. В лабораторную тетрадь записывают данные, связанные с анализируемым материалом и режимом съемки:

- анализируемый материал ...
- навеска образца m , мг ...
- чувствительность съемки ТГ ...
ДТГ ...
ДТА ...

– скорость нагрева γ , град/мин ...

Эти данные указаны на обороте листа дериватограммы.

2. На дериватограмме идентифицируют кривые Т, ДТА, ДТГ, ТГ.

3. На кривой ДТА проводят базисную линию, обнаруживают пики, определяют тип эффекта (экзо- или эндотермический) и отмечают точки перегиба, соответствующие началу и концу превращения. Проецируя эти точки на кривую Т, определяют температуру начала и конца превращения. Полученную информацию заносят в лабораторную тетрадь.

4. На кривой ДТГ обнаруживают пик, вершину пика проецируют на кривую Т и определяют истинную температуру химического превращения. Полученную информацию заносят в лабораторную тетрадь.

5. По кривой ТГ определяют потерю массы (Δm) образца в результате его термического разложения и рассчитывают содержание примесей в анализируемом материале. Найденная из кривой ТГ величина Δm равна массе летучего продукта, который выделяется из образца в результате химической реакции. Примеси, содержащиеся в образце, в эту реакцию не вступают и газообразного продукта не дают.

В общем виде уравнение термического разложения можно записать следующим образом:

$$A_{\text{ТВ}} = B_{\text{ТВ}} + C_{\text{Г}}$$

На основании простых химических расчетов легко определить в анализируемом образце содержание чистого вещества.

$$\frac{\mu_A}{\mu_C} = \frac{X}{\Delta m},$$

где μ_A и μ_C – молекулярные массы чистого исходного вещества и летучего продукта соответственно;

X – содержание чистого вещества в навеске анализируемого материала, мг.

$$X = \frac{\mu_A \cdot \Delta m}{\mu_c} \quad (1)$$

Содержание примесей (Y) в анализируемом образце рассчитывается:

$$Y = \frac{m - X}{m} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m – навеска образца анализируемого материала.

В лабораторную тетрадь записывают химическое уравнение реакции, протекающей в анализируемом материале, и проводят расчет содержания примесей по схеме, изложенной выше.

7. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Энергия активации – это избыточное количество энергии, которым должна обладать молекула, чтобы началось химическое превращение.

Согласно уравнению Аррениуса между константой скорости процесса и его температурой существует зависимость:

$$\ln K = - \frac{E}{RT} + C_K, \quad (3)$$

где K – константа скорости процесса; T – температура процесса; C – некоторая постоянная величина; R – универсальная газовая постоянная, равная 0,0083 кДж/моль·К; E – энергия активации процесса.

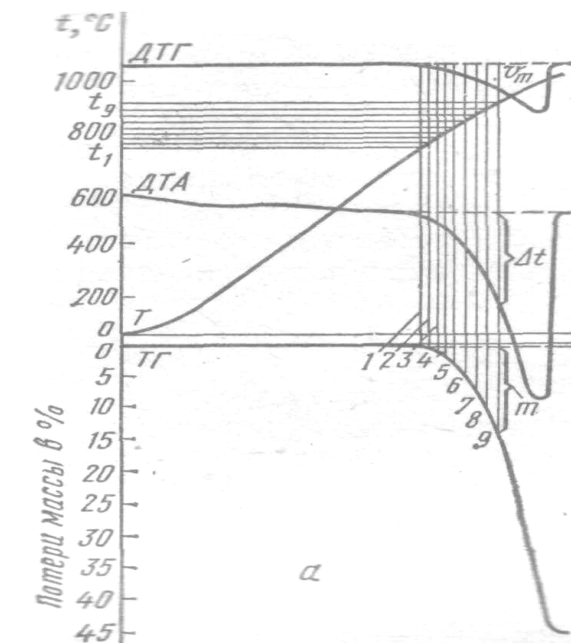


Рис. 4. Дериватограмма, общий вид, расчет энергии активации.

Для расчета энергии активации реакции типа $A_{TB} \Leftrightarrow B_{TB} + C_T$ могут быть использованы кривые ДТА, ТГ, ДТГ.

При расчете энергии активации по кривой ДТА уравнение Аррениуса принимает вид:

$$\ln \Delta t = - \frac{E}{RT} + C, \quad (4)$$

где Δt – глубина пика кривой ДТА, пропорциональная константе скорости фазового превращения при температуре T . Если $\ln \Delta t$ и $1/T$ принять в качестве переменных и значения их отложить на ко-

ординатных осях, то графически уравнение (4) выразится прямой линией, тангенс угла наклона которой будет выражаться:

$$\operatorname{tg} \varphi = - E/R. \quad (5)$$

Для графического определения энергии активации на начальной ветви пика кривой ДТА произвольно выбирают 8-9 точек (рис. 4). Для каждой из них с помощью линейки измеряют расстояние до базисной линии (Δt , мм). Для каждой из них определяют температуру ($t^0\text{C}$) путем проецирования на кривую Т. Найденные величины заносят в таблицу и проводят их математическую обработку.

Таблица. Данные для расчета энергии активации.

№ п/п	Δt , мм	$t^0\text{C}$	$T, ^0\text{K}$	$1/T$	$\ln \Delta t$
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					
8.					
9.					

По полученным данным строят в координатах $\ln \Delta t - 1/T$, как показано на рис. 5.

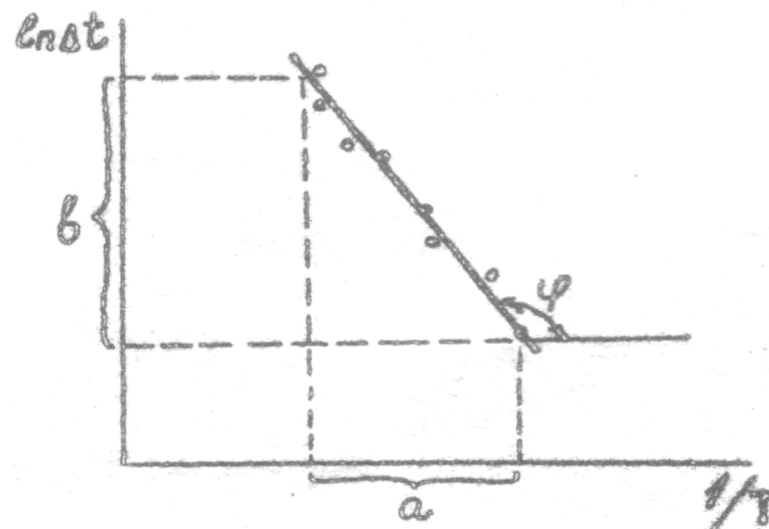


Рис.5. Графическое определение энергии активации
График должен представлять прямую, по тангенсу угла наклона которой рассчитывают энергию активации E , кДж/моль.

$$E = - R \cdot \operatorname{tg} \varphi; - \operatorname{tg} \varphi = b/a;$$

$$E = R \cdot b/a.$$

По окончании расшифровки дериватограммы делается вывод, в котором указываются температура разложения материала, тип эффекта, энергия активации процесса, содержание примесей.

8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На каком явлении основан метод дифференциального термического анализа? 17
2. Приведите примеры процессов, протекающих с выделением тепла, с поглощением тепла.
3. Как выглядит дифференциальная термограмма для вещества, претерпевшего эндотермическое превращение?
4. Как выглядит дифференциальная термограмма для вещества, претерпевшего экзотермическое превращение?
5. Как выглядит дифференциальная термограмма в отсутствии фазовых превращений?
6. Для чего нужен эталон при дифференциальной записи термограмм? Какие требования предъявляют к эталону?
7. Как называется прибор для съемки термограмм? Назовите его основные узлы.
8. Какое устройство используют для контроля температуры при съемке термограмм?
9. В каких координатах записывается кривая ДТА?
10. Как влияет скорость нагрева на вид термограмм?
11. Как влияет величина навески и степень дисперсности материала на вид термограмм?
12. На каком явлении основан метод термогравиметрического анализа?
13. Что можно определить по кривой ТГ?
14. С какой целью записывают кривую ДТГ?
15. Что такое дериватография?
16. Как, сопоставляя кривые ДТА и ДТГ на дериватограмме, отличить эффект химического превращения от физического?
17. Для термогравиметрического анализа был взят образец известняка массой 98 мг. Потеря в массе при температуре 950°C составила 40 мг. Рассчитать содержание в нем примесей.
18. Для дифференциального термического анализа был взят образец доломита. На кривой ДТА имеются два эндотермических эффекта: первый – при 650°C , второй – при 850°C . Чем они, на

Ваш взгляд, обусловлены? Следует ли ожидать при этих температурах пики на кривой ДТГ?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ/ В.С. Горшков, В.В. Гимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.
2. Андрианов Р.А. Методы исследования и контроля строительных материалов/ Р.А. Андрианов, А.П. Меркин, М.Я. Яковлева. – М.: Высш. шк., 1989. – 335 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Температуры разложения некоторых химических соединений:

карбонат кальция - CaCO_3	860 – 1100 ⁰ C
карбонат магния – MgCO_3	540 – 650 ⁰ C
гидроксид кальция – Ca(OH)_2	585 ⁰ C
сульфат кальция двугидрат – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	180, 220 ⁰ C

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Атомные массы некоторых химических элементов

Название элемента	Символ элемента	Атомная масса
Водород	H	1
Кальций	Ca	40
Кислород	O	16
Магний	Mg	24
Сера	S	32